

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine neue Methode der Kraftstoffbeurteilung.

Dipl.-Ing. MÜCKLICH und Dr. CUNO CONRAD.

Mitteilung aus der Techn. Abteilung der Reichskraftspit G. m. b. H., Berlin.

(Eingeg. 26. Mai 1930.)

Inhalt: Durch neuartige Kombination wird auf der Grundlage des nach dem Anilinpunkt ermittelten Paraffingehaltes und der Kennziffer eine Einklassierung von Motorkraftstoffen ermöglicht, die ihrem motorischen Verhalten entspricht.

Der Wert einer sicheren Beurteilungsmethode für Kraftstoffe steht für Kraftstofferzeuger und -verbraucher außer Zweifel. Es sind deshalb seit Jahren Bestrebungen im Gange, die Grundlagen für die Qualitätsbestimmungen der verschiedenen Kraftstoffe und ihrer Mischungen zu schaffen. Trotz intensivster wissenschaftlicher Arbeit gibt es aber noch keine allgemeine, brauchbare Übertragung dieser Forschungsergebnisse in die Praxis. Die gebräuchlichen Methoden sind langwierig und erfordern einen erheblichen Apparat. Sie arbeiten mit einer Verbindung von chemischer Analyse und Prüfstandversuch, weil die üblichen chemischen Daten keinen ausreichenden Aufschluß über die Klopfestigkeit und die Verbrennungsgüte der Kraftstoffe geben können. Wenn auch der Versuch im Motor für eine endgültige Kritik unumgänglich nötig ist, so ist doch für die laufende Kontrolle der Produktion, für Ein- und Verkauf von Betriebsstoffen eine einfache chemische Methode erwünscht.

Die Bewertung eines Kraftstoffes geschah in der Vorkriegszeit nach dem spezifischen Gewicht. Man legte Wert auf ein möglichst niedriges spez. Gewicht, da man darin eine Gewähr für leichte Verdampfbarkeit zu sehen glaubte. Zugleich wurde ein niedriges, möglichst enges Siedeverhalten als notwendig erachtet. Die ungeheure Steigerung des Kraftstoffkonsums zwang bald, diesen Weg zu verlassen und aus Gründen der Wirtschaftlichkeit andere Produkte heranzuziehen. Diese Verschiebung wirkte sich nicht nur auf die Beurteilung der Siedekurve aus, die man in wesentlich größeren Intervallen zuläßt, sondern auch die frühere Beurteilung nach der Dichte hat sich so weit verändert, daß man heute auf Grund der Bewertung nach dem Gramm-Calorien-Gehalt ein hohes spez. Gewicht vorzieht.

Da nun somit die Beurteilung nach einfachen physikalischen Daten nicht mehr genügte, zog man die chemische Untersuchung heran und glaubte dabei am sichersten zu gehen, wenn man in Hinblick auf die praktisch unbegrenzte Klopfestigkeit von Benzol und seinen Homologen die Güte eines Kraftstoffes von seinem „Aromatengehalt“ abhängig sein ließ. Diese Art der Beurteilung gilt heute noch vielfach als die beste, obwohl sie einer sachlichen Kritik nicht standhält und nur die Auswirkung einer anderen, grundlegenderen Eigenschaft ist.

Verschiedene Ansätze, die chemische Struktur der Kraftstoffe einer Bewertung zugrunde zu legen, finden sich in der Fachliteratur; besonders die klassischen Arbeiten von Ricardo¹⁾, die dem Anteil der Paraffine einen grundlegenden Einfluß einräumen, sind zu erwähnen.

Die Versuchsstation der Reichskraftspit Gesellschaft m. b. H. hat sich eingehend mit dem Problem der Kraftstoffwertung befaßt, als deren Ergebnis eine neuartige

Kombination bekannter Tatsachen nachstehend angeführt sei.

Wenn auch die Theorien über den chemischen Vorgang des „Klopfens“ stark umstritten sind, so ist es doch allgemein anerkannt, daß von den im Benzin vertretenen Kohlenwasserstoffklassen die Paraffine diejenigen sind, die das „Klopfen“ hervorrufen und damit die Qualität des Kraftstoffes bestimmen. Nach den bisherigen Forschungsergebnissen müssen aber neben der Struktur der Brennstoffe auch die komplizierten Vorgänge der Verbrennung in Rechnung gezogen werden.

Die Zahlen über die Zusammensetzung der Benzine aus ungesättigten, aromatischen, hydroaromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen geben die Grundlage für eine chemische Beurteilung, wobei Anteil und Art der Paraffine von ausschlaggebender Wichtigkeit sind. Damit

Tabelle 1.

Formel	Bezeichnung	Siedepunkt °	Kohlenstoffskelett
C_6H_{14}	normales Hexan . .	+ 69	$C-C-C-C-C-C$
	Dimethylisopropylmethan . .	+ 58	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C \\ \\ C \end{array}$
	Trimethyläthylmethan . .	+ 49,6	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C \\ \\ C \end{array}$
C_7H_{16}	normales Heptan . .	+ 98,5	$C-C-C-C-C-C-C$
	Dimethyl-diäthylmethan . .	+ 87	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C \\ \\ C \end{array}$
	Trimethylpropylmethan . .	+ 78	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C-C \\ \\ C \end{array}$
C_8H_{18}	normales Octan . .	+ 124,7	$C-C-C-C-C-C-C-C$
	Methylheptan . .	+ 116	$\begin{array}{c} C-C-C-C-C-C-C-C \\ \\ C \end{array}$
	Dimethylhexan . .	+ 118,3	$\begin{array}{c} C-C-C-C-C-C-C \\ \\ C \end{array}$
	Tetramethylbutan . .	+ 104	$\begin{array}{c} C-C-C-C-C \\ \\ C-C-C-C-C \\ \\ C \end{array}$

¹⁾ H. R. Ricardo, „Schnellaufende Verbrennungs-maschinen“, Berlin 1926.

erklärt sich, wieso die Bewertung nach dem Aromatengehalt in groben Zügen zutreffen konnte, weil die „paraffinverdünnd“ wirkenden aromatischen Bestandteile den Paraffingehalt vermindern. Gleichzeitig ergeben sich aber daraus die Grenzen dieser Einteilung, da dem Vorhandensein der anderen, klopfesten Bestandteile, wie Naphthene, Olefine, nicht Rechnung getragen wird. Wie irreführend die Beurteilung nach dem Aromatengehalt sein kann, ersieht man daraus, daß das anerkannt hochwertige Baku-Benzin so gut wie keine Aromaten enthält, sondern durch hohen Naphthengehalt den Paraffinanteil vermindert. Weiterhin muß die Struktur der Paraffine, die Art der Kohlenstoffverketzung berücksichtigt werden, denn es ist bekannt und durch zahlreiche Versuche erwiesen, daß normale Kohlenwasserstoffe weit eher zum Klopfen neigen als die isomere Verbindung²⁾. Da andererseits die Klopfneigung mit der Größe des Moleküls steigt, ist die Kenntnis von Molekülgröße und Isomerieverhältnissen unbedingt erforderlich. Aus Tabelle 1 läßt sich leicht ersehen, daß mit einer Verzweigung der Kohlenstoffatome eine Erniedrigung des Siedepunktes verbunden ist, die man in Übertragung auf die Siedeanalyse als Kriterium für die Beschaffenheit der vorliegenden Paraffine benutzen kann, soweit man es für eine technisch-chemische Beurteilung benötigt. Selbstverständlich läßt sich dadurch nur die Summe der Eigenschaften verschiedener Körper erkennen.

Die Zusammenfassung einzelner Zahlen der Siedekurve, in der man ein Maß für Verbrennungsgüte und thermischen Wirkungsgrad besitzt, zu dem Ausdruck der Kennziffer nach Wa. Ostwald³⁾, ermöglicht, die zwei grundlegenden Eigenschaften — Paraffingehalt und Siedeverhalten — rechnerisch zu verwenden.

Um nun das motorische Verhalten eines Kraftstoffes in einer Kennzahl auszudrücken, muß also der Gehalt an Paraffinen ermittelt und das Siedeverhalten durch die Kennziffer angegeben werden. Bei der Kombination und Bewertung dieser beiden Zahlen ist zu berücksichtigen, daß Paraffine mit steigendem Siedepunkt, d. h. mit zunehmender Molekülgröße, im normalen Vergasermotor an Verbrennungsgüte erheblich zu wünschen übrig lassen und weit eher zum Klopfen neigen als die kleineren Moleküle. Daher gilt folgende Beziehung, die über Klopffestigkeit und Verbrennungsgüte (Leistung, spezifischen Verbrauch) Auskunft gibt:

Die Gütezahl ist direkt proportional dem Gehalt an aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, also der Differenz 100 — Paraffine. Sie ist indirekt proportional dem durch die Kennziffer ausgedrückten Siedeverhalten.

Je höher der Gehalt an nicht-paraffinischen Bestandteilen ist, um so klopfester wird das Benzin sein; je höher andererseits der Siedeverlauf und damit die Kennziffer ist, um so geringer wird die mögliche Isomerie der Paraffine und damit die Klopffestigkeit des betreffenden Benzins sein, die Leistung wird abfallen, wenn man keinen höheren Verbrauch zuläßt.

In der Formel ausgedrückt ergibt sich die einfache Beziehung

$$\text{Gütezahl} = \frac{\text{Aromaten} + \text{Naphthene}}{\text{Kennziffer}}$$

oder

$$\text{Gütezahl} = \frac{100 - \text{Paraffine}}{\text{Kennziffer}}$$

²⁾ J. Campbell, W. Lowell u. T. Boyd, S.A.E. — Journ. 26, 163.

³⁾ Wa. Ostwald, Autotechnik 9, 10 [1924].

Auf eine Berücksichtigung der Olefine wurde verzichtet, da deren Bestimmungsmethoden noch ziemlich unsicher sind, andererseits der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie er nach Riesenfeld und Bandt⁴⁾ mit Hilfe der Jodzahl ermittelt wurde, bei straight-run-Benzinen zwischen 1%—3% begrenzt liegt. Da außerdem bekannt ist, daß sich Olefine motorisch einwandfrei (im Sinne der Gütezahl!) verhalten, wurden sie im folgenden nicht besonders behandelt und erscheinen unter der als „Aromaten“ bezeichneten Gruppe.

Der Zusammenhang zwischen der im Motor festgestellten Güte des Brennstoffes und der nach der chemischen Analyse bestimmten wird in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.
Vergleich verschiedener Methoden zur Klopfwertbestimmung.

Lfd. Nr.	Spez. Gew. kg/l	Ricardo- Methode höchstes zulässiges Kompres- sionsverhältnis	Benzolwert Norm-Benzin + % Benzol	Gütezahl		
				Paraf- fine %	Kenn- ziffer K. Z.	Rech- nungs- wert G
1 (A)	0,758	5,19	0	62,5	140,2	0,26
2	0,744	5,17	0	63,5	136,8	0,27
3	0,736	5,27	12,0	64,8	119,85	0,29
4	0,731	5,39	22,0	58,8	116,3	0,35
5	0,731	5,46	25,0	57,7	116,9	0,36
6	0,741	5,48	26,0	50,9	119,15	0,41
7	0,720	5,51	28,5	56,5	104,0	0,42
8	0,743	5,55	29,5	48,5	122,1	0,42
9	0,745	5,65	33,0	49,7	112,0	0,45
10	0,750	5,73	37,0	43,6	113,7	0,50

Gleichzeitig sind die verschiedenen im Gebrauch befindlichen Methoden der Klopfwertbestimmung nebeneinander aufgetragen, aus denen ersichtlich ist, daß sie einmal alle zum gleichen Ziele führen und weiterhin mit der Einteilung nach der Gütezahl gut übereinstimmen.

Tabelle 3.

Lfd. Nr.	Kraftstoff- mischung	Ricardo- Methode höchstes zulässiges Kompres- sionsverhältnis	Benzolwert Norm-Benzin + % Benzol	Gütezahl		
				Paraf- fine %	Kenn- ziffer K. Z.	Rech- nungs- wert G
A	Norm-Benzin	5,19	0	62,5	140,2	0,264
B	+ 5% Benzol	5,22	5	59,5	138,5	0,292
C	+ 10% "	5,25	10	56,5	136,0	0,320
D	+ 15% "	5,30	15	53,5	133,7	0,348
E	+ 21% "	5,36	20	50,0	131,5	0,380
F	+ 25% "	5,45	25	47,0	129,0	0,410
G	+ 30% "	5,57	30	44,0	126,7	0,440
H	+ 35% "	5,69	35	41,0	124,5	0,475
I	+ 40% "	5,82	40	37,5	122,0	0,512

Tabelle 3 zeigt das motorische Verhalten verschiedener Mischungen eines Benzins mit Benzol im Vergleich zur errechneten Gütezahl, während Abb. 1 die Klopfwerte von verschiedenen Benzinen in Mischungen mit Benzol veranschaulicht.

Von besonderem Wert für die Beurteilung des gesamten motorischen Verhaltens ist die Abb. 2, die die graphische Entwicklung der Gütezahl darstellt und über einem Benzol-Toluol-Gemisch mit der Kennziffer 100 aufgetragen ist. Die Lage der Benzine mit gleicher Gütezahl auf verschiedenen Niveaulinien gibt Aufschluß über die Verbrennungsgüte und damit den Verbrauch bei gleicher Klopffestigkeit. Liegen derartige Benzine vor, so ist dem mit der niedrigeren Kennziffer wegen der besseren Wirtschaftlichkeit der Vorzug zu geben.

⁴⁾ Riesenfeld u. Bandt, Erdöl u. Teer 1926, 491, 583, 716.

Zur praktischen Durchführung dieser Methode muß außer der Kennziffer der Paraffingehalt ermittelt werden. Einen brauchbaren Anhaltspunkt zur Bestimmung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe gibt zweifellos die Methode von Tizard und Marshall⁵⁾ in der Feststellung des „Anilinpunktes“, wenn auch die absolute Gültigkeit des gebräuchlichen Faktors 0,3 nicht zutrifft. Da aber eine Änderung des Faktors, der nach der Löslichkeit von Cyclohexan in Anilin 0,4 betragen müßte, bei allen relativen Berechnungen nicht viel bedeutet, wurde der Paraffinanteil mit Hilfe des Faktors 0,3 berechnet. Zur Feststellung des Paraffingehaltes werden ungesättigte und aromatische Bestandteile mit phosphorpentoxdyhltiger Schwefelsäure nach Kattwinkel⁶⁾ herausgelöst, der zurückbleibende Benzinrest, der ein Gemisch

Besonders bei Alkoholkraftstoffen muß deshalb rein empirisch vorgegangen und die Wirksamkeit von Alkohol im Verhältnis zu der von Benzol festgestellt werden.

Da die Verteilung der einzelnen Körperklassen auf die Siedekurve für ihre Wirkungen wichtig ist, wurden diesbezügliche Versuche unternommen. Der Aufbau der Benzine, wie er sich durch genaue Analyse der einzelnen Fraktionen ergibt, ist bei den verschiedensten Produkten untersucht worden und gibt neben wertvollen Schlüssen auf Provenienz, Reinheit usw. eine Bestätigung der der Gütezahl zugrunde gelegten Voraussetzungen.

Die Beobachtungen der Versuchsstation der Reichskraftsprit Gesellschaft m. b. H., die sich in dauernder Verbindung von chemischer und motorischer Untersuchung über mehrere Jahre erstrecken und dabei sämtliche Kraftstoffe regelmäßig umfassen, geben eine Ge-

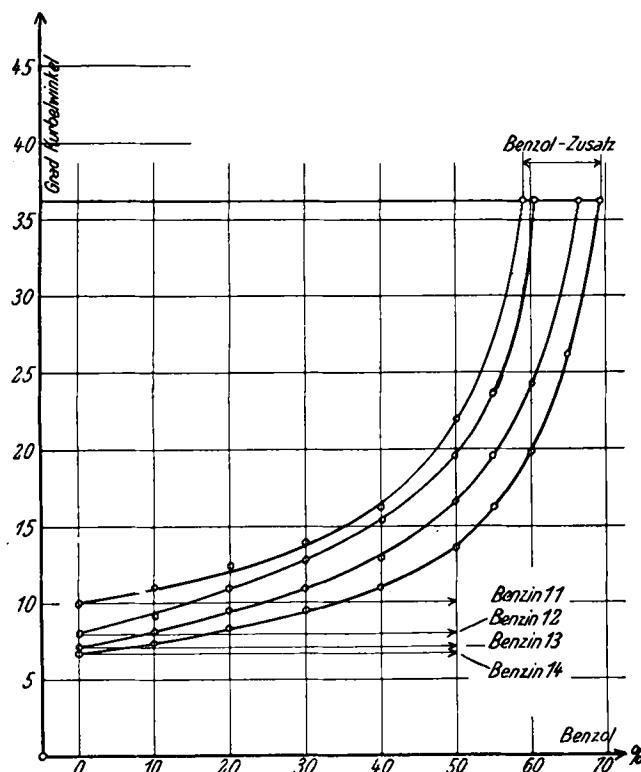


Abb. 1.

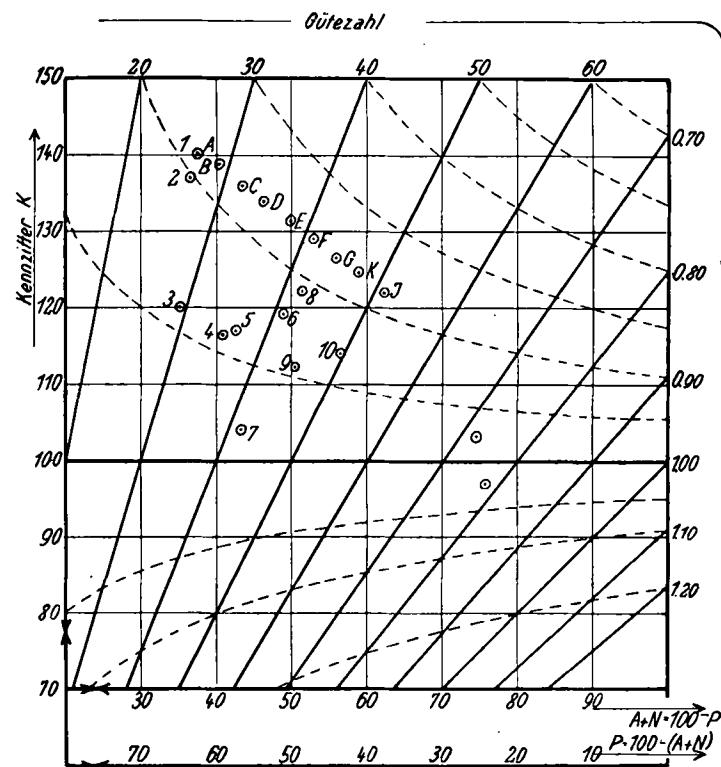


Abb. 2.

von hydroaromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen darstellt, wird nach entsprechender Reinigung von Säureresten zur Bestimmung des Anilinpunktes verwendet. Im hiesigen Laboratorium ist die Arbeitsweise so fixiert und durchgearbeitet, daß die Feststellung der Zusammensetzung und Durchführung der Siedeanalyse bequem in zwei Stunden beendigt sind.

Die Gültigkeit der so ermittelten Gütezahl kann überall dort ohne Einschränkung angenommen werden, wo es sich um straight-run-Benzine und ihre Mischungen mit Benzol handelt, die in üblichen Motoren (Verdichtung von 4 : 1 bis 6 : 1) gebraucht werden.

Benzin-Alkohol-Mischungen und vor allem Crack-Benzine bedürfen einer Korrektur, um die Gütezahl mit dem motorischen Verhalten in Einklang zu bringen.

⁵⁾ Tizard u. Marshall, Journ. Soc. chem. Ind. 40, 20, T. [1921], u. Egloff u. Morell, Ind. Engin. Chem. 18, 354 [1926].

⁶⁾ Brennstoff-Chem. 8, 353 [1927].

währ dafür, daß an dem Weg, der durch Aufstellung der Gütezahl gewiesen wird, wertvolle Erkenntnisse zu erwarten sind. Die hier vorgetragene Beurteilungsmethode hat zwar noch gewisse Mängel, die aber bei intensiver Bearbeitung dieses Themas mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschaltet werden können. Außerdem kann der Wert dieser Gütezahl nicht in streng-wissenschaftlicher Anwendung und Begrenzung bestehen, sondern soll im Gegenteil lediglich auf die Praxis zugeschnitten sein und die Richtung angeben, in der sich das Urteil zu bewegen hat. Sie soll dem dringenden Bedürfnis zahlreicher Betriebe nach einer einwandfreien Bewertung von Kraftstoffen abhelfen und gestatten, eine Einklassierung handelsüblicher Betriebsstoffe vorzunehmen. Die Beurteilung nach der Gütezahl soll nicht etwa, wie eingangs bereits betont wurde, die motorische Prüfung überflüssig machen, sondern eher eine Vorprüfung darstellen, die zwar in den weitaus meisten Fällen genügen wird, doch zur endgültigen Bewertung stets des Versuches auf dem Motorenprüfstand bedarf. [A. 64.]